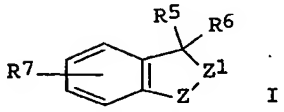
	JP 2001523709	T2	20011127	JP 2000-521813	19981120
	US 2002198188	A1	20021226	US 2002-43640	20020110
PRAI	US 1997-975391	A1	19971120		
	WO 1998-US24819	W	19981120		
	US 2000-554849	B1	20000922		

OS MARPAT 131:18843

GI



I

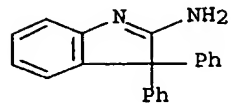
AB Title compds. [I; Z = CR1R2 or NR1; Z1 = CR3YR4; R1 = OR, SR, O2CR, etc.; R = H, alkyl, aryl, etc.; R1,R3 = H; R1R2 = O, S, NOR, atoms to complete a heterocyclic ring; R1R3,R2R3 = bond; R4 = H, OH, alkoxy, cyano, (di)(alkyl)amino, etc.; R5,R6 = (un)substituted Ph; R7 = H or 1-4 of halo, alkyl, alkoxy, etc.; Y = bond, alk(en)ylene, alkynylene] were prepared Thus, Ph3CCH2CO2H was cyclized and the product oximated to give I [R5 = R6 = Ph, R7 = H, Z = C(:NOH), Z1 = CH2]. Data for biol. activity of I were given.

IT **61352-09-8**

(preparation of 3,3-diphenylindanes and analogs as Ca2+-activated K+ channel inhibitors)

RN 61352-09-8 ZCAPLUS

CN 3H-Indol-2-amine, 3,3-diphenyl- (9CI) (CA INDEX NAME)



L13 ANSWER 4 OF 9 MARPAT COPYRIGHT 2003 ACS

AN 119:252314 MARPAT

TI Thermal transfer recording medium and receptors and process

IN Tanaka, Tatsuo; Nakayama, Noritaka; Komamura, Tawara

PA Konishiroku Photo Ind, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 23 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05050771	A2	19930302	JP 1991-208205	19910820

PRAI JP 1991-208205 19910820

AB The title medium or receptor providing images with good storability by chelate dyes from thermally diffusible chelatable dyes and metal ion-containing compds. has a layer containing R1R2NC(X):NR3 (R1-3 = H, substituent; X = CR4R5R6, NR4R5; R4-6 as defined for R1; some of R's bond together to a ring), e.g., (Me2N)2C:NH as chelation promoter.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（A）**　(11)特許出願公開番号

特開平5－50771

(43)公開日　平成5年(1993)3月2日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｂ４１Ｍ　5/38					
		8305－2H	Ｂ４１Ｍ　5／26	１０１　Ｊ	
		8305－2H		１０１　Ｈ	

審査請求　未請求　請求項の数３（全 23 頁）

(21)出願番号　特願平3－208205

(22)出願日　平成３年(1991)８月20日

(71)出願人　000001270
コニカ株式会社
東京都新宿区西新宿１丁目26番２号
(72)発明者　田中　達夫
東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内
(72)発明者　中山　憲卓
東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内
(72)発明者　駒村　大和良
東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内

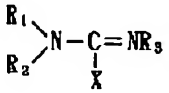
(54)【発明の名称】　感熱転写記録材料、感熱転写受像材料及び感熱転写記録方法

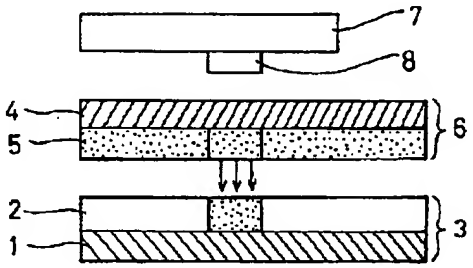
(57)【要約】　（修正有）

【目的】　高感度記録が可能で、かつ保存性の良好な感熱転写記録材料、感熱転写受像材料及び該感熱転写記録材料と該感熱転写受像材料とを用いて、色調、定着性及び耐光性の良好な画像が形成できる感熱転写記録方法を提供する。

【構成】　（1）下記一般式Ｉで表される化合物の少なくとも１種を含有する層を支持体上に設けた感熱転写記録材料、（2）下記一般式Ｉで表される化合物の少なくとも１種を含有する層を設けた感熱転写受像材料、及び（3）下記（1）及び／又は（2）を用いて、キレート化可能な熱拡散性色素と金属イオン含有化合物とのキレート反応により形成されるキレート色素の形成により画像を形成する感熱転写記録方法。

一般式Ｉ





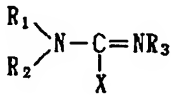
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　キレート化可能な熱拡散性色素と金属イオン含有化合物との反応により形成されるキレート色素によって画像を被記録材料に形成する感熱転写記録材料において、下記一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種を含有する層を支持体上に設けて成ることを特徴とする感熱転写記録材料。

【化1】

一般式（Ⅰ）



〔式中、R_1, R_2及びR_3は各々、水素原子又は置換基を表し、同じであっても異なっていてもよい。Xは$-CR_4R_5R_6$又は$-NR_4R_5$（R_4, R_5及びR_6は各々、R_1と同義である）を表す。又、R_1, R_2, R_3, R_4, R_5及びR_6が互いに結合して環を形成してもよい。〕

【請求項2】　キレート化可能な熱拡散性色素と金属イオン含有化合物との反応により形成されるキレート色素によって画像を形成する感熱転写受像材料において、請求項1に記載の一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種を含有する層を設けて成ることを特徴とする感熱転写受像材料。

【請求項3】　キレート化可能な熱拡散性色素と金属イオン含有化合物との反応により形成されるキレート色素によって画像を形成する感熱転写記録方法において、請求項1に記載の一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種の存在下に画像が形成されることを特徴とする感熱転写記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感熱転写記録材料、感熱転写受像材料及び感熱転写記録方法に関し、詳しくは記録感度が高く、保存性、定着性、耐光性の良好な画像を形成できる感熱転写記録材料、感熱転写受像材料、及び感熱転写記録方法に関する。

【0002】

【発明の背景】従来から、カラーハードコピーを得る方法として、インクジェット法、電子写真、感熱転写材料、ハロゲン化銀感光材料等によるカラー画像記録技術が検討されている。これらのうち、特に感熱転写材料による画像記録方法は、操作や保守が容易であること、装置の小型化、低コスト化が可能なこと、更にランニングコストが安いこと等の利点を有している。

【0003】ところで、従来の熱転写方式による感熱転写記録は、記録感度が低く、又、形成された画像の安定性、特に定着性や耐光性が悪いという欠点を有している。このような欠点を改良するために、特開昭59-10939

2

4号、同60-2398号には、キレート化可能な熱拡散性色素を用いてキレート化された色素によって画像を形成する画像記録方法が開示されている。これらの方法は記録感度を改良する方法としては優れているが、キレート化反応が不十分なため未キレート色素が残存することによる色濁りが生じるという欠点を有していた。

【0004】

【発明の目的】本発明は前記事情に基づいて為されたものであり、本発明の目的とする所は、記録感度が高く、保存性、定着性、耐光性の良好な画像を形成できる感熱転写記録材料、感熱転写受像材料及び感熱転写記録方法を提供することである。

【0005】

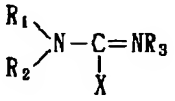
【発明の構成】上記本発明の目的は、以下の構成によって達成された。即ち、

（1）キレート化可能な熱拡散性色素と金属イオン含有化合物との反応により形成されるキレート色素によって画像を被記録材料に形成する感熱転写記録材料において、下記一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種を含有する層を支持体上に設けて成ることを特徴とする感熱転写記録材料。

【0006】

【化2】

一般式（Ⅰ）



【0007】式中、R_1, R_2及びR_3は各々、水素原子又は置換基を表し、同じであっても異なっていてもよい。Xは$-CR_4R_5R_6$又は$-NR_4R_5$（R_4, R_5及びR_6は各々、R_1と同義である）を表す。又、R_1, R_2, R_3, R_4, R_5及びR_6が互いに結合して環を形成してもよい。

【0008】（2）キレート化可能な熱拡散性色素と金属イオン含有化合物との反応により形成されるキレート色素によって画像を形成する感熱転写受像材料において、（1）に記載の一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種を含有する層を設けて成ることを特徴とする感熱転写受像材料。

【0009】（3）キレート化可能な熱拡散性色素と金属イオン含有化合物との反応により形成されるキレート色素によって画像を形成する感熱転写記録方法において、（1）に記載の一般式（I）で表される化合物の少なくとも1種の存在下に画像が形成されることを特徴とする感熱転写記録方法。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明の感熱転写記録材料、感熱転写受像材料及び感熱転写記録方法のいずれにおいても、キレート化可能な熱拡散性色素と金属イオン含有化合物との反

応により形成されるキレート色素によって画像を形成する際に、前記一般式（I）で表される化合物（以下、本発明の化合物と称する）を存在させることを必須要件とする。

【００１２】本発明の化合物はキレート化反応を促進する効果を有するので、記録感度が向上し、未キレート色素の残存がないので、未キレート色素による定着性、保存性の劣化、キレート色素との色調のずれによる色再現性の劣化が改善される。

【００１３】一般式（I）におけるR_1，R_2及びR_3で表される置換基は特に制約されないが、具体的にアルキル基（例えばメチル、エチル、i-プロピル、ブチル等）、シクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等）、アリール基（例えばフェニル、ビフェニル、ナフチル等）、アルケニル基（例えば2-プロペニル）、アラルキル基（例えばベンジル、2-フェネチル等）、アルコキシ基、（例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ）、アルキルチオ基、（例えばメチルチオ、エチルチオ、シクロヘキシルチオ等）、アリールチオ基、（例えばフェニルチオ）、ウレイド基（例えば3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイド、1,3-ジメチルウレイド等）、カルバモイル基（例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル等）、スルファモイル基（例えばエチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル等）、アシル基（例えばアセチル、プロパノイル、ブチロイル等）、アルコシキカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル、ブタンスルホニル、フェニルスルホニル等）、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル）、アミノ基、アルキルアミノ基（例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等）、アリールアミノ基（例えばフェニルアミノ）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ、ピバロイルアミノ等）、アルキルスルホニルアミノ基（例えばメタンスルホニルアミノ、ブタンスルホニルアミノ等）、アリールスルホニルアミノ基（例えばベンゼンスルホニルアミノ）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えばメトキシカルボニルアミノ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えばフェノキシカルボニルアミノ）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、複素環基（例えばピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールおよびそれらのベンゼローグ類等の芳香族複素環、又はピロリジン、ピペリジン、モルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオフェン、スルホラン等の脂肪族複素環）等が挙げられる。

【００１４】これらの基は更に各種の置換基が置換されてもよく、置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、、アリールオキシ基、アルキルチオ基、、アリールチオ基、、ウレイド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子等の基が挙げられる。

【００１５】R_1，R_2及びR_3で表される前述の置換基（置換基を有する場合には置換基も含む）としては、それぞれ炭素数20以下（特に好ましくは10以下）が好ましい。

【００１６】Xは$-CR_4R_5R_6$又は$-NR_4R_5$（ただし、R_4，R_5及びR_6はR_1と同義である）を表し、好ましくは$-NR_4R_5$である。

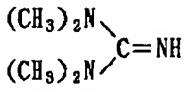
【００１７】R_1～R_6が互いに結合して形成してもよい環としては、５～７員の脂肪族環及び芳香族環を挙げることができる。

【００１８】本発明に好ましく用いられる、本発明の化合物の代表例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

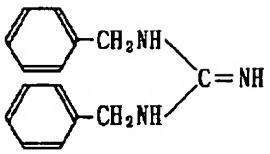
【００１９】

【化３】

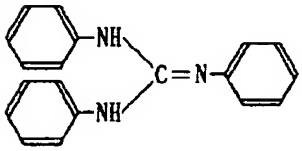
A－1



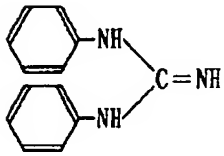
A－2



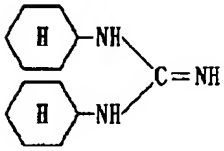
A－3



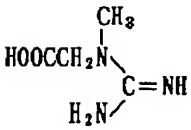
A－4



A－5

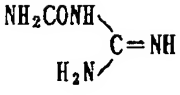


A－6

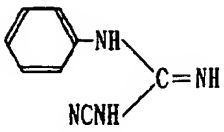


【0020】
【化4】

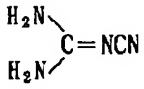
A－7



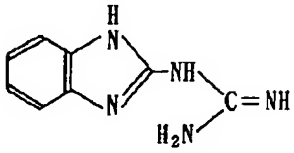
A－8



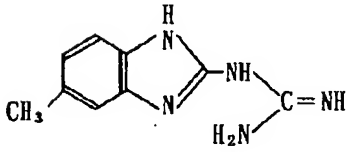
A－9



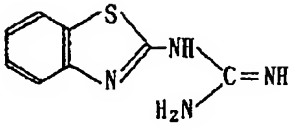
A－10



A－11



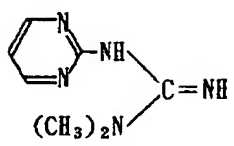
A－12



【0021】
【化5】

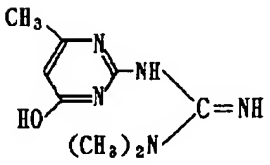
7　　8

A－13



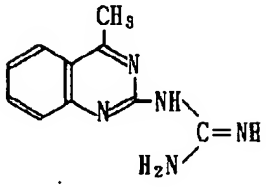
【0022】
【化6】

A－14



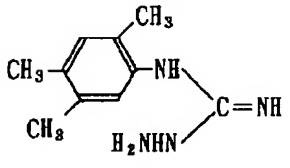
10

A－15

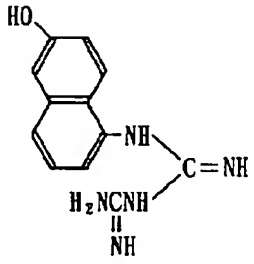


20

A－16



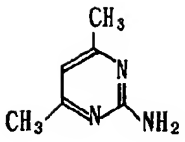
A－17



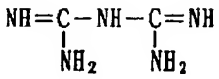
30

9　　10

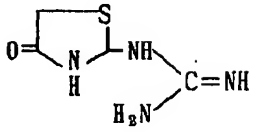
A－18



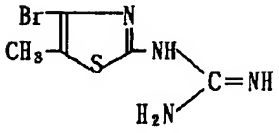
A－19



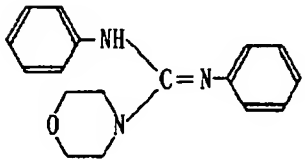
A－20



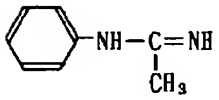
A－21



A－22



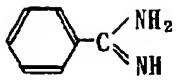
A－23



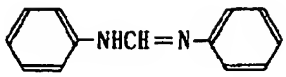
【0023】
【化7】

11

A－24

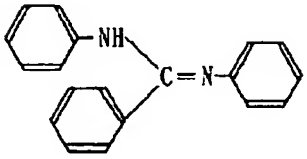


A－25

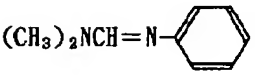


A－26

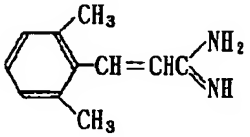
A－27



A－28



A－29



【００２４】本発明においては、熱拡散性色素による画像形成時に前記本発明の化合物を存在させることを必須要件とするから、前記本発明の化合物を有する層を設けた下記構成の感熱転写記録材料、前記本発明の化合物を有する層を設けた下記構成の感熱転写受像材料及び、これらを使用する画像形成方法が実施態様となる。

【００２５】（感熱転写記録材料）感熱転写記録材料は、熱拡散性色素を熱エネルギーの印加により拡散移動させることにより画像を形成できる構造であればよく、具体的には、受像層を有する感熱転写受像材料を使用する場合には、支持体と熱拡散性色素を含有する感熱転写層とをこの順に積層して成る層構成の感熱転写記録材料、受像層を有しない被記録材料、例えば紙類を使用する場合には、支持体と熱拡散性色素を含有する感熱転写層と熱溶融性化合物を含有する熱溶融性層とをこの順に

12

積層して成る層構成を有する感熱転写記録材料を挙げることができる。尚、上記層構成は一例であって、本発明の目的を達成することができる限り、本発明の感熱転写記録材料は他の層構成を有していても構わない。

【００２６】次に、各層について更に詳細に説明する。

【００２７】（支持体）支持体は、寸法安定性が良く、感熱転写記録時の熱エネルギー印加手段、例えば感熱ヘッド等の加熱に耐えられるものであれば特に限定されるものではなく、例えばコンデンサー紙、グラシン紙のような薄葉紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネートのような耐熱性のプラスチックフィルム等が好ましく用いられる。支持体の厚さは2～30μmが好ましい。

【００２８】又、支持体とバインダーとの接着性の改良や、支持体への色素転写、色素染着を防止する目的で選択されたポリマーからなる中間層（下引層）を有することが好ましい。更に、支持体の裏面（感熱転写層と反対側）に、感熱ヘッドが支持体に粘着することを防止する目的でスリッピング層を有してもよい。

【００２９】（感熱転写層）感熱転写層は、感熱転写記録時の熱エネルギー印加手段による像様に印加される熱エネルギーにより拡散移動する熱拡散性色素を含有する層であり、支持体上に積層されて成る。受像層を有する感熱転写受像材料が画像の形成される部材である時には、この感熱転写層は熱拡散性色素とバインダーと前記本発明の化合物と必要に応じて配合される各種添加剤とを含有して形成される。そして、この感熱転写層が、本発明の化合物の少なくとも１種を含有する層になる。感熱転写層における前記本発明の化合物の配合量は、通常支持体１㎡当たり0.05～1.00ｇが好ましい。

【００３０】画像の形成される部材が、受像層を有しない紙類などの被記録材料である時には、この熱溶融性層は熱拡散性色素とバインダーと各種添加剤と本発明の化合物とを含有して形成される。又、前記感熱転写層が本発明の化合物を含有している場合には、熱溶融性層は本発明の化合物を含有しなくてもよい。前記感熱転写層及び熱溶融性層の両方を含んで単に感熱転写層と称することがある。

【００３１】感熱転写層の厚みは、通常、乾燥膜厚で0.1～10μmであり、又、熱溶融成層の厚みは、通常、乾燥膜厚0.1～10μmである。

【００３２】本発明の感熱転写記録材料をフルカラー画像の形成が可能な材料にするには、イエロー画像を形成できる熱拡散性色素を含有するイエロー感熱転写層、マゼンタ画像を形成できる熱拡散性色素を含有するマゼンタ感熱転写層及びシアン画像を形成できる熱拡散性色素を含有するシアン感熱転写層の３層を、支持体上の同一表面上に面順次に繰り返して設けるのが良い。又、必要に応じて他に黒色画像形成物質を含む感熱転写層の合計４層が支持体上の同一表面上に面順次に繰り返して設け

られてもよい。

【００３３】キレート化可能な熱拡散性色素としてはシアン色素、マゼンタ色素、イエロー色素を挙げることができる。感熱転写層に含有されるキレート化可能な熱拡散性色素は、形成しようとする画像が単色であるならば、イエロー色素、マゼンタ色素及びシアン色素の何れであってもよい。

【００３４】金属イオン含有化合物とキレート化可能な熱拡散性色素としては、公知の各種の化合物を適宜選択して使用することができる。具体的には、特開昭59-78893号、同59-109349号、特願平2-213303号、同2-214719号、同2-203742号等に記載されるシアン画像形成色素（以下、シアン色素と称す）、マゼンタ画像形成色素（以下、マゼンタ色素と称す）、イエロー画像形成色素（以下、イエロー色素と称す）等を挙げることができる。

【００３５】これらの色素の中でも、少なくとも前記金属イオン含有化合物と３座のキレートを形成できる化合物を使用するのが好ましい。そのような色素として、例えば$X_1-N=N-X_2$で表される色素などを挙げることができる。

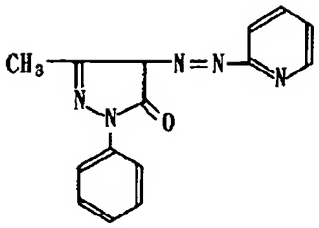
【００３６】ただし、式中、X_1及びX_2は、少なくとも一つの環が５～７個の原子から構成される芳香族炭素環又は複素環を形成するに必要な原子群を表し、アゾ結合に結合する炭素原子の隣接位の少なくとも一つが、キレート化可能なヘテロ原子（好ましくは窒素原子）又はキレート化可能な基で置換された炭素原子である。

【００３７】このようなキレート化可能な好ましい熱拡散性色素の具体例を以下に例示する。

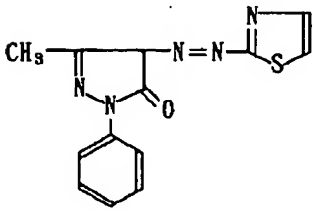
【００３８】

【化８】

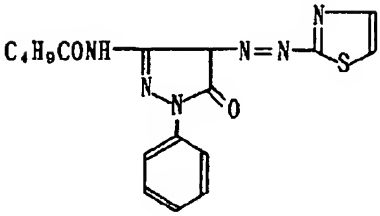
Y － 1



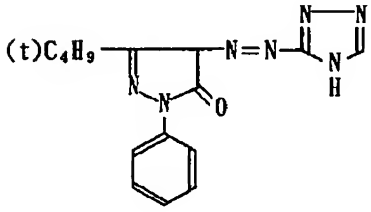
Y － 2



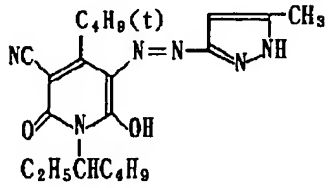
Y － 3



Y － 4



Y － 5

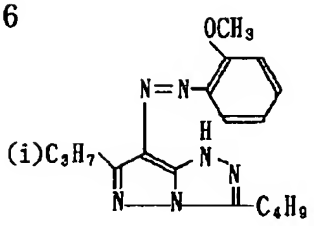


【００３９】

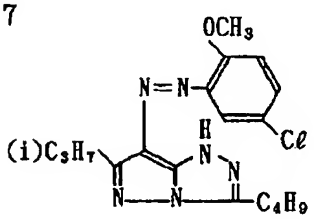
【化９】

17　　18

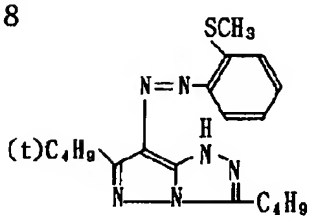
Y－6



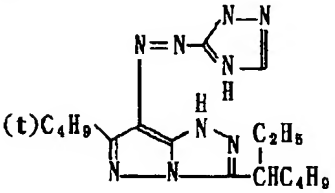
Y－7



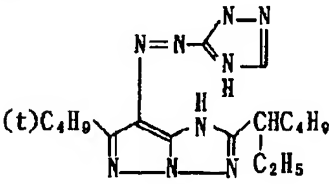
Y－8



Y－9



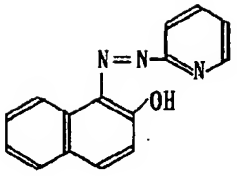
Y－10



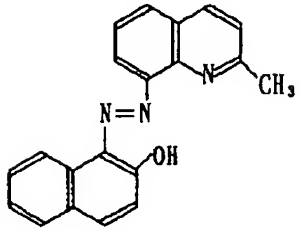
【0040】

【化10】

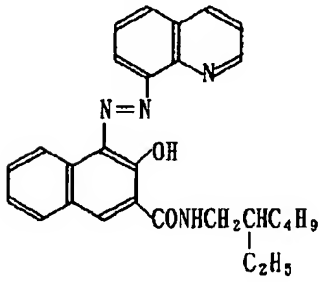
M － 1



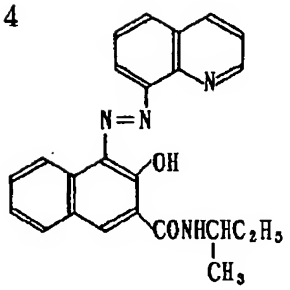
M － 2



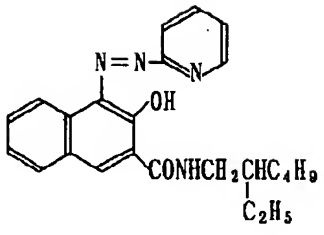
M － 3



M － 4

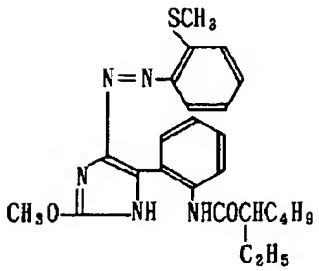


M － 5

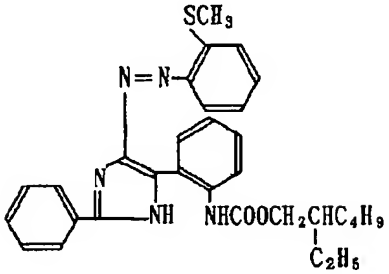


〔００４１〕　　〔化１１〕

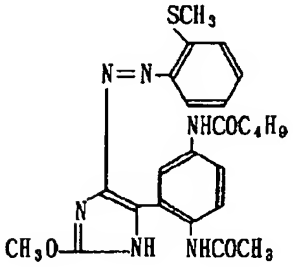
M－6



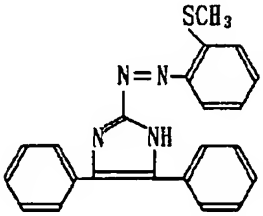
M－7



M－8



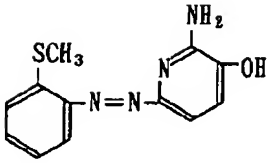
M－9



【0042】

【化12】

M－10

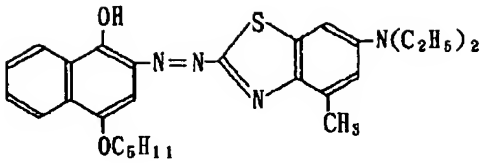


【0043】

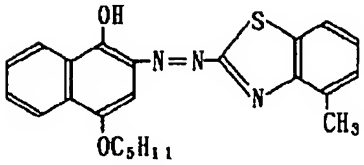
【化13】

25　　26

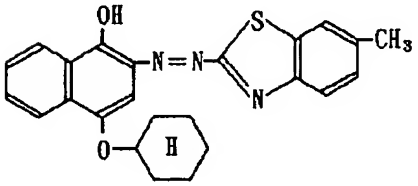
C－6



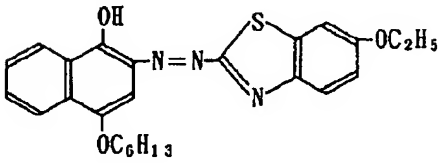
C－7



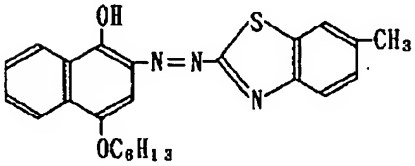
C－8



C－9



C－10



【００４５】金属イオン含有化合物とキレート化可能な熱拡散性色素の使用量は、通常、支持体1m²当たり0.05～10gである。

【００４６】前記バインダーとしては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ニトロセルロース、エチルセルロース等の溶剤可溶性ポリマーが好ましい。これらのバインダーは、１種又は２種以上を有機溶媒に溶解して用いるだけではなく、ラテックス分散の形で使用してもよい。

【００４７】有機溶媒としては、アルコール類（例えばエタノール、プロパノール等）、セロソルブ類（例えばメチルセロソルブ）、芳香族類（例えばトルエン、キシレン等）、エステル類（例えば酢酸エステル）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等）等が挙げられる。

【００４８】更に、感熱転写層には各種の添加剤を適宜に添加することができる。この添加剤としては、シリコン樹脂、シリコンオイル（反応硬化タイプも可）、シリコン変性樹脂、弗素樹脂、界面活性剤及びワックス類等の剥離性化合物、金属微粉末、シリカゲル、金属酸化物、カーボンブラック及び樹脂微粉末等のフィラー、バインダー成分と反応可能な硬化剤（例えばイソシアナート類、アクリル類、エポキシ類等の放射線活性化合物）などを挙げることができる。

【００４９】（熱溶融性層）画像が形成される被記録材料が紙類等の、受像層を有しない部材である時には、前

述したように、感熱転写層上に熱溶融性化合物を含有する熱溶融性層が形成された感熱転写記録材料が使用される。

【0050】この熱溶融性層は、熱エネルギーの印加時に拡散移動して来る、感熱転写層中に含まれる熱拡散性色素を受容し、しかも熱溶融性層の凝集破壊あるいは感熱転写層との界面剥離により被記録材料に転写される。その結果、被記録材料の表面に、熱拡散性色素を含有する熱溶融性層が固着して、被記録材料自体が受像層を有していなくても、画像が形成される。

【0051】尤も、この熱溶融性層を有する感熱転写記録材料は、受像層を有しない被記録材料に対してのみ画像形成が可能な訳ではなく、受像層を有する感熱転写受像材料に対しても、この熱溶融性層を有する感熱転写記録材料を使用することができる。即ち、熱エネルギーの印加によって、熱拡散性色素を受容した熱溶融性層が感熱転写受像材料における受像層表面に転写されて画像が形成されるが、熱溶融性層の転写後に受像層表面を加熱処理することにより、熱溶融性層中の熱拡散性色素が受像層中に拡散移動し、更に定着性の高い画像が形成される。

【0052】従って、かかる機能を有する限り、熱溶融性層を形成する成分組成については特に制限がなく、その主成分としては熱溶融性化合物を挙げることができる。又、この熱溶融性層の厚みは、通常、0.1～20μmである。

【0053】この熱溶融性化合物としては、特開昭59-106997号に記載されているような熱溶融性化合物を使用することができ、65～150℃の温度で溶融する無色又は白色の化合物が好ましく用いられ、例えばカルナバ蝋、蜜蝋、カンデリンワックス等のワックス類が挙げられる。尚、これらの熱溶融性層には、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリエステル、酢酸ビニル等のポリマーが含有されていてもよい。

【0054】熱溶融成層中に本発明の化合物が含有される場合、その含有量は、感熱転写受像材料用支持体1m²当たり0.05～1.00gが好ましい。

【0055】感熱転写層中に含有される熱拡散性色素が、金属イオン含有化合物とキレートを形成する色素化合物である時には、熱溶融性層中に金属イオン含有化合物を配合しておくことが望ましい。金属イオン含有化合物としては、金属イオンの無機又は有機の塩及び金属錯体が挙げられ、中でも有機酸の塩及び錯体が好ましい。前記金属イオン含有化合物を構成する金属イオンとしては、例えば周期律表の第Ⅰ～第Ⅷ族に属する1価及び多価の金属が挙げられるが、中でもAl、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Sn、Ti及びZnが好ましく、特にNi、Cu、Cr、Co及びZnが好ましい。前記金属イオン含有化合物としては、例えばNi^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Zn^{2+}の酢酸やステアリン酸等脂肪族の塩、安息香酸、サリチル酸等、芳香族カルボン酸の塩等を挙げることができ、特にNi^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Cr_{2+}及びZn^{2+}を含有した下記一般式で表される錯体が好ましく用いられる。

【0056】$[M(Q_1)_k(Q_2)_m(Q_3)_n]^{p+}P(L^-)$

式中、Mは金属イオンを表し、Q_1、Q_2、Q_3は各々Mで表される金属イオンと配位結合可能な配位化合物を表し、互いに同じであっても異なっていてもよい。前記配位化合物としては例えば「キレート化学（5）（南江堂）」に記載されている配位化合物から選択することができる。特に好ましくは、金属と配位結合する少なくとも1個のアミノ基を有する配位化合物を挙げることができ、更に具体的には、エチレンジアミン及びその誘導体、グリシンアミド及びその誘導体、ピコリンアミド及びその誘導体が挙げられる。

【0057】Lは錯体を形成しうる対アニオンであり、Cr、SO_4、ClO_4等の無機化合物アニオンやベンゼンスルホン酸誘導体、アルキルスルホン酸誘導体等の有機化合物アニオンが挙げられるが、特に好ましくはテトラフェニル硼素アニオン及びその誘導体、ならびにアルキルベンゼンスルホン酸アニオン及びその誘導体である。kは1、2又は3の整数を表し、mは1、2又は0を表し、nは1又は0を表すが、これらは前記一般式で表される錯体が4座配位か6座配位かによって決定されるか、あるいはQ_1、Q_2、Q_3の配位子の数によって決定される。Pは1、2又は3を表す。

【0058】この種の金属イオン含有化合物としては、米国特許4,987,049号に例示されたものを挙げることができる。

【0059】前記金属イオン含有化合物の添加量は、支持体1m²当たり、0.5～20g/m²が好ましく、1～15g/m²がより好ましい。

【0060】（感熱転写記録材料の製造）感熱転写記録材料は（以下、記録材料と称する）、感熱転写層を形成する前記各種の成分を溶媒に分散ないし溶解してなる感熱転写層形成用塗工液を調製し、これを支持体の表面に塗工・乾燥することにより製造することができる。

【0061】熱溶融性層を設ける場合には、熱溶融性層を構成する各種成分を溶媒に分散ないし溶解してなる熱溶融性層形成用塗工液を調製し、これを感熱転写層の表面に塗工・乾燥することにより製造することができる。

【0062】尚、前記バインダーは、1種又は2種以上を溶媒に溶解もしくはラテックス状に分散させて用いる。溶媒としては、水、エタノール、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、酢酸ブチル等を挙げることができる。

【0063】前記塗工には、従来から公知のグラビアロールによる面順次塗り別け塗布法、押出し塗布法、ワイヤーバー塗布法、ロール塗布法等を採用することができる。尚、記録材料に、パーフォレーションを形成した

述したように、感熱転写層上に熱溶融性化合物を含有する熱溶融性層が形成された感熱転写記録材料が使用される。

【００５０】この熱溶融性層は、熱エネルギーの印加時に拡散移動して来る、感熱転写層中に含まれる熱拡散性色素を受容し、しかも熱溶融性層の凝集破壊あるいは感熱転写層との界面剥離により被記録材料に転写される。その結果、被記録材料の表面に、熱拡散性色素を含有する熱溶融性層が固着して、被記録材料自体が受像層を有していなくても、画像が形成される。

【００５１】尤も、この熱溶融性層を有する感熱転写記録材料は、受像層を有しない被記録材料に対してのみ画像形成が可能な訳ではなく、受像層を有する感熱転写受像材料に対しても、この熱溶融性層を有する感熱転写記録材料を使用することができる。即ち、熱エネルギーの印加によって、熱拡散性色素を受容した熱溶融性層が感熱転写受像材料における受像層表面に転写されて画像が形成されるが、熱溶融性層の転写後に受像層表面を加熱処理することにより、熱溶融性層中の熱拡散性色素が受像層中に拡散移動し、更に定着性の高い画像が形成される。

【００５２】従って、かかる機能を有する限り、熱溶融性層を形成する成分組成については特に制限がなく、その主成分としては熱溶融性化合物を挙げることができる。又、この熱溶融性層の厚みは、通常、0.1～20μmである。

【００５３】この熱溶融性化合物としては、特開昭59-106997号に記載されているような熱溶融性化合物を使用することができ、65～150℃の温度で溶融する無色又は白色の化合物が好ましく用いられ、例えばカルナバ蝋、蜜蝋、カンデリンワックス等のワックス類が挙げられる。尚、これらの熱溶融性層には、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリエステル、酢酸ビニル等のポリマーが含有されていてもよい。

【００５４】熱溶融成層中に本発明の化合物が含有される場合、その含有量は、感熱転写受像材料用支持体1m²当たり0.05～1.00gが好ましい。

【００５５】感熱転写層中に含有される熱拡散性色素が、金属イオン含有化合物とキレートを形成する色素化合物である時には、熱溶融性層中に金属イオン含有化合物を配合しておくことが望ましい。金属イオン含有化合物としては、金属イオンの無機又は有機の塩及び金属錯体が挙げられ、中でも有機酸の塩及び錯体が好ましい。前記金属イオン含有化合物を構成する金属イオンとしては、例えば周期律表の第Ⅰ～第Ⅷ族に属する１価及び多価の金属が挙げられるが、中でもAl、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Sn、Ti及びZnが好ましく、特にNi、Cu、Cr、Co及びZnが好ましい。前記金属イオン含有化合物としては、例えばNi^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Cr^{2+}、Zn^{2+}の酢酸やステアリン酸等脂肪族の塩、安息香酸、サリチル酸等、芳香族カルボン酸の塩等を挙げることができ、特にNi^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Cr_{2+}及びZn^{2+}を含有した下記一般式で表される錯体が好ましく用いられる。

【００５６】$[M(Q_1)_k(Q_2)_m(Q_3)_n]^{p+}P(L^-)$

式中、Mは金属イオンを表し、Q_1、Q_2、Q_3は各々Mで表される金属イオンと配位結合可能な配位化合物を表し、互いに同じであっても異なっていてもよい。前記配位化合物としては例えば「キレート化学（５）（南江堂）」に記載されている配位化合物から選択することができる。特に好ましくは、金属と配位結合する少なくとも１個のアミノ基を有する配位化合物を挙げることができ、更に具体的には、エチレンジアミン及びその誘導体、グリシンアミド及びその誘導体、ピコリンアミド及びその誘導体が挙げられる。

【００５７】Ｌは錯体を形成しうる対アニオンであり、Cr、SO_4、ClO_4等の無機化合物アニオンやベンゼンスルホン酸誘導体、アルキルスルホン酸誘導体等の有機化合物アニオンが挙げられるが、特に好ましくはテトラフェニル硼素アニオン及びその誘導体、ならびにアルキルベンゼンスルホン酸アニオン及びその誘導体である。ｋは１、２又は３の整数を表し、ｍは１、２又は０を表し、ｎは１又は０を表すが、これらは前記一般式で表される錯体が４座配位か６座配位かによって決定されるか、あるいはQ_1、Q_2、Q_3の配位子の数によって決定される。Ｐは１、２又は３を表す。

【００５８】この種の金属イオン含有化合物としては、米国特許4,987,049号に例示されたものを挙げることができる。

【００５９】前記金属イオン含有化合物の添加量は、支持体1m²当たり、0.5～20g/m²が好ましく、１～15g/m²がより好ましい。

【００６０】（感熱転写記録材料の製造）感熱転写記録材料は（以下、記録材料と称する）、感熱転写層を形成する前記各種の成分を溶媒に分散ないし溶解してなる感熱転写層形成用塗工液を調製し、これを支持体の表面に塗工・乾燥することにより製造することができる。

【００６１】熱溶融性層を設ける場合には、熱溶融性層を構成する各種成分を溶媒に分散ないし溶解してなる熱溶融性層形成用塗工液を調製し、これを感熱転写層の表面に塗工・乾燥することにより製造することができる。

【００６２】尚、前記バインダーは、１種又は２種以上を溶媒に溶解もしくはラテックス状に分散させて用いる。溶媒としては、水、エタノール、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、酢酸ブチル等を挙げることができる。

【００６３】前記塗工には、従来から公知のグラビアロールによる面順次塗り別け塗布法、押出し塗布法、ワイヤーバー塗布法、ロール塗布法等を採用することができる。尚、記録材料に、パーフォレーションを形成した

り、あるいは色相の異なる区域の位置を検出するための検知マークなどを設けることによって、使用時の便を図ることもできる。

【0064】（感熱転写受像材料）本発明の感熱転写受像材料（以下、受像材料と称する）は、基本的に受像材料用支持体と該支持体上に形成された受像層とで構成され、支持体上に本発明の化合物を有している。

【0065】（受像材料用支持体）受像材料用支持体としては特に制限はなく、使用目的等に応じて種々の材質、層構成及びサイズのものを適宜に選定して使用することができる。又、支持体の材質によっては支持体自体が受像層としての機能を有することもあるので、そのような場合には、受像材料用支持体自体を受像層とすることもできる。

【0066】受像材料用支持体としては、例えば紙、コート紙、及び合成紙（ポリプロピレン、ポリスチレンもしくは、それらを紙と貼り合わせた複合材料）等の各種紙類、塩化ビニル系樹脂シート、ABS樹脂シート、ポリエチレンテレフタレートベースフィルム、ポリブチレンテレフタレートベースフィルム、ポリエチレンナフタレートベースフィルム、ポリアリレートベースフィルム、ポリカーボネートベースフィルム、ポリスルホンベースフィルム、ポリイミドベースフィルム等の単層あるいはそれらを2層以上に積層した各種プラスチックフィルム又はシート、各種の金属で形成されたフィルム又はシート、各種のセラミックス類で形成されたフィルム又はシート、あるいは前記記載のものの中から適当に組み合わせ積層した複合材料等を挙げることができる。受像層用支持体の厚みは通常20～1,000μm、好ましくは20～800μmの範囲の中から適宜に選定される。

【0067】（受像層）本発明の受像材料の受像層としては、熱エネルギーにより記録材料から拡散移動して来る熱拡散性色素を受容して画像を形成することができるのであれば特に制限がなく、使用目的等に応じて、各種の材質で、各種の組成を以て、各種の層構成に形成することができる。通常、受像層は、受像層用バインダーと前記本発明の化合物、それに必要に応じて配合される添加剤とを含有する。又、熱拡散性色素が金属イオン含有化合物とキレートを形成する色素化合物である場合には、この受像層中に金属イオン含有化合物を配合しておくのが望ましい。既述したように、金属イオン含有化合物は熱拡散性色素とキレートを形成するので、画像の定着性向上を図ることができる。

【0068】受像層用バインダーとしては、例えばポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニルと他のモノマー（例えばアルキルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、プロピオン酸ビニル等）との共重合体樹脂等の塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリエステル樹脂、（メタ）アクリル系樹脂（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等）、スチレン系樹脂（例えばスチレンアクリレート樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂等）、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂（例えばポリビニルブチラール、ポリビニルアセトアセタール等）、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリパラバン酸、セルロース系樹脂（例えば三酢酸セルロース、エチルセルロース等）、ビニルトルエンアクリレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、尿素樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂等を挙げることができる。これらの中でも、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、セルロース系樹脂等が好ましく、特に、塩化ビニル系樹脂、ポリエスタル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ樹脂などが好ましい。なお、これらの樹脂はその1種を単独に用いることもできるし、2種以上を混合するなどして併用することもできる。

【0069】上記各種の樹脂は新たに合成して使用してもよいが、市販品を使用することもできる。なお、受像層の形成に際しては、上述した各種の樹脂はその反応活性点を利用して（反応活性点が無い場合はそれを付与する）、放射線、熱、湿気、触媒等により架橋もしくは硬化してもよい。その場合には、エポキシ、アクリルの如き放射線活性モノマーや、イソシアナートの如き架橋剤を用いることができる。

【0070】受像層中に含有される本発明の化合物については、既に詳しく説明してあるので省略する。なお、本発明の化合物の受像材料に対する含有量は、受像材料用支持体1m²当たり0.05～1.00gが好ましい。

【0071】金属イオン含有化合物についても、（熱溶融性層）の項にて詳述してあるので説明を省略する。なお、受像層における金属イオン含有化合物の含有量は、通常、受像層に対して0.5～20g/m²が好ましく、1～15g/m²がより好ましい。

【0072】受像層には、必要に応じて剥離剤、酸化防止剤、UV吸収剤、光安定剤、フィラー（無機微粒子、有機樹脂粒子）、顔料等の添加剤を添加してもよい。又、増感剤として可塑剤、熱溶剤などを添加してもよい。

【0073】剥離剤は、記録材料と受像材料との剥離性を向上させるためのものであり、具体的にシリコーンオイル（シリコーン樹脂）；ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロンパウダー等の固型ワックス類；弗素系、燐酸エステル系の界面活性剤等が挙げられ、中でもシリコーンオイルが好ましい。このシリコーンオイルは、単に添加するタイプ（単純添加型）と、硬化もしくは反応させるタイプ（硬化反応型）とがある。

【0074】単純添加型の場合には、前記樹脂との相溶性を向上させるために、変性シリコーンオイル（例えば

ポリエステル変性シリコン樹脂、ウレタン変性シリコン樹脂、アクリル変性シリコン樹脂等）を使用するのが好ましい。これらの単純添加型のシリコーンオイルの添加量は、その種類に応じて様々に変化することがあるから一律に決定することができないが、一般的にいうと、通常、受像層用樹脂に対して0.1～50重量％であり、好ましくは0.5～20重量％である。

【００７５】硬化反応型のシリコーンオイルとしては、反応硬化型（例えばアミノ変性シリコーンオイルとエポキシ変性シリコーンオイルとを反応硬化させたもの等）、光硬化型、触媒硬化型等が挙げられる。これら硬化型シリコーンオイルの添加量は受像層用樹脂の0.5～30重量％が好ましい。

【００７６】なお、受像層の表面の一部に、上記剥離剤を適当な溶媒に溶解あるいは分散させて塗布した後、乾燥させる等によって剥離剤層を設けることもできる。

【００７７】酸化防止剤としては、特開昭59-182785号、同60-130735号、特開平1-127387号等に記載の酸化防止剤、及び写真その他の画像記録材料における画像耐久性を改善するものとして公知の化合物を挙げることができる。

【００７８】ＵＶ吸収剤及び光安定剤としては、特開昭59-158287号、同63-74686号、同63-145089号、同59-196292号、同62-229594号、同63-122596号、同61-283595号、特開平1-204788号などに記載の化合物、および写真その他の画像記録材料における画像耐久性を改善するものとして公知の化合物を挙げることができる。

【００７９】フィラーとしては、無機微粒子や有機樹脂粒子を挙げることができる。この無機微粒子としてはシリカゲル、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸性白土、活性白土、アルミナ等を挙げることができ、有機微粒子としては弗素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、シリコン樹脂粒子等の樹脂粒子を挙げることができる。これらの無機・有機樹脂粒子は比重により異なるが、0～30重量％の添加が好ましい。

【００８０】顔料としては、代表例としてチタンホワイト、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカ、タルク、クレー、カオリン、活性白土、酸性白土などを挙げることができる。

【００８１】可塑剤としてはフタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、その他飽和あるいは不飽和カルボン酸エステル類、くえん酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシステアリン酸エポキシ類、正燐酸エステル類、亜燐酸エステル類、グリコールエステル類などが挙げられる。

【００８２】なお、本発明では、添加剤全体の添加量は、通常、受像層用樹脂に対して0.1～30重量％の範囲に選定するのが好ましい。

【００８３】又、受像層の厚みは、通常3～20μm、好ましくは5～15μmの範囲に選定するのが適当である。

【００８４】又、受像層は単層としてしてもよく、あるいは必要に応じて、組成等が同一の、あるいは相違する２層以上の多層構造として設けてもよい。

【００８５】更に、受像層と支持体との間に断熱性、クッション性、バリアー性、接着性等の性質を付与する目的として下引層を設けてもよい。又、受像層の表面には、記録材料と受像材料との融着防止等を目的にして、オーバーコート層が積層されていてもよい。これら中間層やオーバーコート層を設ける場合、それぞれの厚みは、通常、0.1～20μmの範囲に選定するのが好適である。

【００８６】（感熱転写記録方法）

階調性画像の形成

本発明の感熱転写記録方法は、本発明に係る記録材料及び／又は本発明に係る受像材料を使用することにより、被記録材料あるいは受像材料に階調性のある画像が形成される。

【００８７】すなわち、本発明に係る記録材料を使用する場合に、その記録材料が熱溶融性層を備えず、支持体と感熱転写層とを積層してなる層構成の時には、受像層を有する受像材料を使用する。なお、この受像材料は、本発明に係る受像材料であってもよいし、受像層を有するが本発明の範囲外である受像材料を使用してもよい。

【００８８】そして、画像を形成するには、先ず、記録材料における感熱転写層と感熱転写受像層における受像層とを重ね、熱エネルギー印加手段によって像様に熱エネルギーを感熱転写層に印加する。すると、感熱転写層中のキレート化可能な熱拡散性色素は、印加された熱エネルギーに応じた量だけ受像層側に拡散移動し、受像層中の金属イオン含有化合物と熱拡散性色素とがキレートを形成する結果、定着性の良好な色素画像が受像層に形成される。

【００８９】本発明に係る記録材料が感熱転写層と熱溶融性層とを有する場合に、受像層を有しない例えば紙類等の被記録材料を使用する時には、先ず記録材料の熱溶融性層と被記録材料とを重ね、熱エネルギー印加手段によって像様に熱エネルギーを感熱転写層に印加する。すると、感熱転写層中の熱拡散性色素は、印加された熱エネルギーに応じた量だけ熱溶融性層に拡散移動する。同時に印加された熱エネルギーによって、熱溶融性層の少なくともその表面が溶融し、被記録材料に重ねた記録材料を被記録材料から剥離すると、熱溶融性層の凝集破壊もしくは感熱転写層との界面剥離より、キレート化可能な熱拡散性色素を含有する熱溶融性層の一部が被記録体の表面に接着残留し、被記録材料の表面に画像が形成される。この時、熱溶融成層中に金属イオン含有化合物が含まれており、感熱転写記録材料における感熱転写層中にキレート化可能な熱拡散性色素が含まれているので、転写された熱溶融成層中で熱拡散性色素と金属イオン含

有化合物とのキレート反応により生じたキレート色素により定着性の良好な色素画像が形成される。

【0090】上記のいずれにおいても、本発明の化合物が感熱転写層あるいは熱溶融性層に含まれているので、画像の高感度記録が達成され、形成された画像は定着性、耐光性及び保存性に優れている。

【0091】本発明に係る受像材料を使用する場合には、本発明に係る記録材料あるいは本発明の範囲外である、熱拡散性色素を含有する感熱転写層を支持体上に積層してなる記録材料を使用することにより、受像材料における受像層に画像を形成することができる。

【0092】画像を形成するには、先ず、受像材料における受像層と記録材料における感熱転写層とを重ね、熱エネルギー印加手段によって像様に熱エネルギーを感熱転写層に印加する。すると、感熱転写層中のキレート化可能な熱拡散性色素は、印加された熱エネルギーに応じた量だけ受像層側に拡散移動し受容され、受像層中の金属イオン含有化合物とキレート反応を起こしてキレート化合物を生じさせる結果、受像層に定着性の良好な色素画像が形成される。この時、受像層中には本発明の化合物が含まれているので、画像の高感度記録が達成され、形成された画像は定着性、耐光性及び色再現性に優れている。

【0093】上記いずれの場合においても、熱エネルギー印加手段としては、サーマルヘッドが一般的であるが、この他にレーザー光、赤外線フラッシュ、熱ペンなどの公知のものを使用することができる。

【0094】熱エネルギー印加手段としてサーマルヘッドを用いるときは、サーマルヘッドに印加する電圧あるいはパルス巾を変調することにより、与える熱エネルギーを連続的にあるいは多段階に変化させることができる。熱エネルギー印加手段としてレーザー光を用いるときは、レーザー光の光量や照射面積を変化させることにより与える熱エネルギーを変化させることができる。

【0095】この場合、レーザー光を吸収し易くするため、レーザー光吸収材料（例えば、半導体レーザーの場合、カーボンブラックや近赤外線吸収物質など）を感熱転写層中、もしくは感熱転写層近傍に存在せしめるとよい。なお、レーザー光を用いるときは記録材料と受像材料とを充分に密着させて行うとよい。

【0096】音響光学素子を内蔵したドットジェネレーターを用いれば網点の大小に応じた熱エネルギーを与えることもできる。

【0097】熱エネルギーを与える熱源として赤外線フラッシュランプを用いる時は、レーザー光を用いる場合と同様に、加熱を黒色などの着色層を介して行うとよい。あるいは黒色などの、画像の濃淡を連続的に表現したパターンあるいは網点パターンを介して加熱を行ってもよいし、又、一面の黒色などの着色層と前記のパターンのネガに相当するネガパターンを組み合わせて加熱を行ってもよい。

【0098】熱エネルギーの与え方としては記録材料側から行っても、受像材料側から行っても、あるいは両側から行ってもよいが、熱エネルギーの有効利用を優先させるなら、記録材料側から行うのが望ましい。

【0099】以上の熱転写記録により、受像材料の受像層に1色の画像を記録することができるが、下記の方法によると、各色の掛合せからなるカラー写真調のカラー画像を得ることもできる。

【0100】例えば、イエロー、マゼンタ、シアン及び必要に応じて黒色の感熱転写記録用感熱シートを順次取り換えて、各色に応じた熱転写を行うと、各色の掛合せからなるカラー写真調のカラー画像を得ることもできる。

【0101】又、上記のように各色の記録材料を用いる代わりに、予め各色に塗り分けて形成した区域を有する記録材料を用いる方法も有効である。

【0102】即ち、まずイエローの区域を用いてイエローの分色画像を熱転写し、次にマゼンタの区域を用いてマゼンタの分色画像を熱転写し、以下、順次に繰り返すことによりイエロー、マゼンタ、シアン及び必要により黒色の分色画像と順に熱転写する方法を採る。

【0103】この方法でも、カラー写真調のカラー画像を得ることが可能であるが、更に好都合なことに、この方法には前記のような記録材料の交換が不要になるという利点がある。

【0104】更に上記記載の方法で画像を形成した後に、画像保存性の向上の目的で、加熱処理を施してもよい。例えば、画像形成面全面に亙ってサーマルヘッドで記録材料の感熱転写層を設けていない部分を用いて、加熱処理したり、あるいは新たにヒートロール等の加熱処理を行ってもよい。又、近赤外線吸収剤を含有している場合には、赤外線フラッシュランプを用いて画像形成面を露光させてもよい。

【0105】いずれの場合も、加熱手段は問わないが、受像層内部に色素を更に拡散させるのが目的であるので、加熱方向は受像層の支持体側から加熱するのが効果的で好ましい。

【0106】非階調画像の形成

本発明の画像記録方法によると、上記のようにして階調性のある画像を形成することができるが、画像記録体の用途あるいは目的によっては、階調画像の形成に先立って、あるいは階調性画像の形成の後に、公知の熱溶融転写用インクシートを用いて、階調性画像の形成された被記録体あるいは受像材料に、階調性のない画像を形成してもよい。階調性のない画像としては、例えば、文字、図形、記号あるいは罫線等を挙げることができる。

【0107】以下、図面を参照しながら本発明の感熱転写記録方法を説明する。図1及び図2は、本発明の感熱転写記録方法の一例を概念的に示したものであり、本発

明の感熱転写記録方法は図に示す態様に限定されるものではない。

【0108】更に、金属イオン含有化合物とキレートを形成することのできる熱拡散性色素を用いた本発明の感熱転写記録方法を説明する。

【0109】図1において、感熱転写受像材料用支持体1と受像層2とからなる感熱転写受像材料3の受像層2中に金属イオン含有化合物を存在させた場合、支持体4と感熱転写層5とからなる感熱転写記録材料6の感熱転写層5中に含有された、金属イオン含有化合物とキレートを形成することのできる熱拡散性色素が、サーマルヘッド7の発熱抵抗体8によって加熱された結果、感熱転写受像材料3に拡散移行し、受像層2において金属イオン含有化合物と反応してキレート色素画像を形成する。

【0110】又、図2において、感熱転写層5上に設けた熱溶融性層9中に金属イオン含有化合物を存在させた場合、支持体4と、感熱転写層5と、熱溶融性層9とから

なる感熱転写記録材料10における感熱転写層5中に含有される、金属イオン含有化合物とキレートを形成することのできる熱拡散性色素は、サーマルヘッド7の発熱抵抗体8からの熱によって熱溶融性層9に拡散移行し、金属イオン含有化合物と反応してキレート色素を形成し、前記キレート色素を含む熱溶融性層9aが凝集破壊もしくは界面剥離することによって感熱転写受像材料11に移行して画像が形成される。

【0111】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0112】実施例1

（感熱転写層形成用インク液の調製）下記の原料を混合し、本発明の化合物A－1と熱拡散性色素Y－1とを含有する均一な感熱転写層形成用塗工液を調製した。

【0113】

感熱転写層形成用塗工液

熱拡散性色素（Y－1）	5g
化合物（A－1）	3g
ポリビニルブチラール樹脂（BL－1：積水化学工業（株）製）	5g
メチルエチルケトン	150ml

（感熱転写記録材料の製造）厚さ4.5μmのポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、ワイヤバーを用いて乾燥後の塗布量が0.8g／m²になるように上記感熱転写層形成用塗工液を塗布乾燥し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に感熱転写層を有する記録材料を製造した。

【0114】なお、前記ポリエチレンテレフタレートフィルムの裏面には、スティッキング防止層としてシリコン変性ウレタン樹脂（SP－2105：大日精化製）を含有するニトロセルロース層を形成した。

【0115】（感熱転写受像材料の製造）紙の両面にポリエチレンをラミネートした支持体（片側のポリエチレン層に白色顔料（TiO_2）と青味剤とを含む）上に、受像層としてエステル変性シリコン（付量0.15g／m²）を含有するポリ塩化ビニル樹脂（付量5g／m²）を塗布し、受像材料を製造した。

【0116】（感熱転写記録方法）上記記録材料における感熱転写層と上記受像材料における受像層とを重ね合わせ、感熱ヘッドを記録材料の裏面から当てて、下記の記録条件で画像記録を行ったところ、階調性の優れたイエロー画像が得られた。

【0117】（記録条件）

主走査、副走査の記録密度：8ドット／mm

記録電力：0.6W／ドット

加熱時間：20msec～0.2msecの間で段階的に加熱時間を調整

得られたイエロー画像の評価（最大濃度、定着性、耐光性）及び記録材料の評価（保存性）を下記の方法で行った。結果を表1に示す。

【0118】＜最大濃度の評価＞画像の最大反射濃度（通常、印加時間が最大の部分）を、X-rite310TRにより測定した。

【0119】＜定着性の評価＞画像が形成された受像層の表面と、厚さ180μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚さ5μmのニトロセルロース層を塗設してなるシートの塗布面とを重ね合わせた後、140℃で2分間加熱し、前記受像層から前記ニトロセルロース層へ色素が転写する程度を目視により評価した。

【0120】○：再転写が認められない。

【0121】△：再転写が僅かに認められる。

【0122】×：再転写が顕著である。

【0123】＜耐光性の評価＞形成された画像にキセノンフェードメーターで72時間光照射を行い、照射前の濃度をD₀、照射後の濃度をDとし、（D／D₀）×100を色素の残存率として耐光性を評価した。

【0124】＜キレート化反応性の評価＞転写により形成された画像とキレート色素の画像各々の色相を、目視で比較して評価した。

【0125】○：ほぼ十分にキレート色素画像を形成。

【0126】△：キレート色素の形成が不十分。

【0127】×：一部の色素のみキレート色素を形成。

【0128】実施例2～12

実施例1で使用した熱拡散性色素Y－1を、Y－3，Y－9，M－2，M－5，M－10，C－4，C－6，C－10，C－4，C－4，C－4に代え、化合物A－1をA－5，A－11，A－2，A－12，A－24，A－3，A－1

37

5，A－25，A－2，A－12，A－17に代えた以外は実施例1と同様にして11種の記録材料を製造し、実施例1と同じ条件で画像記録を行った結果、いずれも階調性の優れたイエロー、マゼンタ及びシアン画像を得た。

【0129】形成した画像と製造した記録材料について実施例1と同様の評価を行った。

【0130】実施例13～15

実施例1で使用した熱拡散性色素Y－1を、Y－3，M－10，C－4に代え、化合物A－1に代えてA－5，A－24，A－3を受像材料の受像層のみに添加した（付量0.5g／m²）以外は実施例1と同様にして記録材料と受像材料とを製造し、実施例1と同条件で画像記録を行った結果、階調性の優れたシアン画像を得た。形成した画像と製造した感熱転写記録材料とについて実施例1と同様の評価を行った。更に、キレート化反応性の評価についても同時に行った。

【0131】実施例16～18

実施例1で使用した熱拡散性色素Y－1を、Y－3，M－10，C－4に代え、化合物A－1に代えてA－5，A－24，A－3を記録材料の感熱転写層と、受像材料の受像層との両層に添加（付量0.5g／m²）した以外は実施例1と同様にして記録材料と受像材料とを製造し、実施例1と同条件で画像記録を行った結果、階調性の優れたシアン画像を得た。形成した画像と製造した記録材料とについて実施例1と同様の評価を行った。更に、キレート化反応性の評価についても同時に行った。

38

【0132】比較例1～9

前記一般式（I）で表される化合物を含有させないこと以外は、実施例1～9と同様にして9種の感熱転写記録材料を製造し、実施例1と同様の記録条件で画像記録を行った。得られた画像及び記録材料について実施例1と同様の評価を行った。又、熱拡散性色素として金属イオン含有化合物とキレートを形成することのできる熱拡散性色素を使用した比較例については、キレート化反応性の評価を行った。

【0133】比較例10

化合物A－3をポリエチレングリコール（分子量300）に代えた以外は実施例7と同様にして記録材料を製造し、実施例1と同様の記録条件で画像記録を行った。得られた画像及び記録材料について実施例1と同様の評価を行った。又、キレート化反応性の評価も行った。

【0134】比較例11

化合物A－3を比較化合物に代えた以外は実施例7と同様にして記録材料を製造し、実施例1と同様の記録条件で画像記録を行った。得られた画像及び記録材料について実施例1と同様の評価を行った。又、キレート化反応性の評価も行った。

【0135】実施例2～18、比較例1～11の結果も併せて表1に示す。

【0136】

表　1

記録材料	色　素	最大濃度	化合物	定着性	キレート化反応性	耐光性
実施例1	Y－1	1.95	A－1	○	○	91
実施例2	Y－3	2.05	A－5	○	○	92
実施例3	Y－9	1.98	A－11	○	○	90
実施例4	M－2	2.01	A－2	○	○	89
実施例5	M－5	2.10	A－12	○	○	90
実施例6	M－10	1.93	A－24	○	○	93
実施例7	C－4	2.03	A－3	○	○	91
実施例8	C－6	2.08	A－15	○	○	92
実施例9	C－10	1.94	A－25	○	○	92
実施例10	C－4	1.98	A－2	○	○	94
実施例11	C－4	2.09	A－12	○	○	89
実施例12	C－4	1.96	A－17	○	○	91
実施例13	Y－3	1.93	A－5	○	○	86
実施例14	M－10	1.91	A－24	○	○	89
実施例15	C－4	1.94	A－3	○	○	86
実施例16	Y－3	1.93	A－5	○	○	86
実施例17	M－10	1.90	A－24	○	○	87
実施例18	C－4	1.90	A－3	○	○	85
比較例1	Y－1	1.75	－	△	△	79
比較例2	Y－3	1.71	－	△	△	78
比較例3	Y－9	1.82	－	△	△	79
比較例4	M－2	1.73	－	△	△	76

比較例５	Ｍ－５	1.81	－	△	△	77
比較例６	Ｍ－10	1.80	－	△	△	77
比較例７	Ｃ－４	1.82	－	△	△	76
比較例８	Ｃ－６	1.73	－	△	△	78
比較例９	Ｃ－10	1.80	－	△	△	79
比較例10	Ｃ－４	1.88	ＰＥＧ*	△	△	78
比較例11	Ｃ－４	1.86	比較化合物	△	△	79

＊ＰＥＧ：ポリエチレングリコール

表１から解るように、本発明の記録材料は、高濃度で画像の定着性、耐光性に優れたイエロー、マゼンタ及びシアン画像が得られ、しかも記録材料の保存性も良好であった。更に熱拡散性色素として金属イオン含有化合物とキレートを形成することのできる熱拡散性色素を用いた場合、本発明の記録材料及び受像材料ではキレート化反応性が向上し色濁りが改善された。

【０１３７】実施例19

実施例１で記録材料用支持体として用いたポリエチレンテレフタレートフィルム上に、シアン画像形成用色素Ｃ－４（付量0.4g／m²）と化合物Ａ－15（付量0.2g／m²）を含むシアン感熱転写層、マゼンタ画像形成用色素Ｍ－２（付量0.5g／m²）と化合物Ａ－２（付量0.25g／m²）を含むマゼンタ感熱転写層及びイエロー画像形成用色素Ｙ－５（付量0.5g／m²）と化合物Ａ－３（付量0.25g／m²）を含むイエロー感熱転写層を順次塗設して記録材料を製造した。なお、各感熱転写層のバインダーは実施例１と同じもの（付量は各層とも0.4g／m²）を用いた。

【０１３８】次に、前記感熱転写記録材料および実施例１と同じ感熱転写受像材料を用いて、ニコン製フルカラープリンターCP3000Dによりフルカラー画像を形成したところ、良好な色再現性を示すフルカラー画像が得られた。又、この画像の安定性（定着性、耐光性）は良好であった。

【０１３９】実施例20

実施例19の記録材料上に中間層としてp-トルアミドのボールミル分散物５g、ポリビニルピロリドン７g、ゼラチン３g及び硬膜剤（Ｈ－１）0.3gを含む水溶液100mlを、p-トルアミドの付量が0.5g／m²　となるように塗設した。更に、この中間層上に、金属イオン含有化合物として、$[Ni^{2+}(NH_2COCH_2NH_2)_3]2[B^-(C_6H_5)_4]$（付量1.0g／m²）、化合物Ａ－10（付量0.2g／m²）、紫外線吸収剤ＵＶ－１（付量0.1g／M²）、酸化防止剤ＡＯ－１（付量0.1g／m²）及びエチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニルの含量20％、付量0.2g／m²）を含有するカルナバ蝋（付量2.0g／m²）を、熱溶融性層としてホットメルト塗布により塗設して記録材料を製造した。

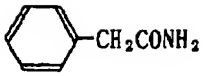
【０１４０】上記記録材料と受像材料とを用いて実施例19と同様にしてフルカラープリンターによりフルカラーの画像記録を行った。なお、受像材料は白色の普通紙を用いた。得られたフルカラー画像は色再現性、階調性、画像安定性共に良好であり、記録材料の保存性も良好であった。

【０１４１】

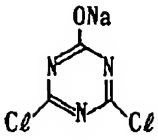
【化１５】

41　　42

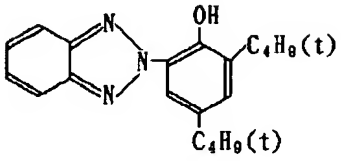
比較化合物



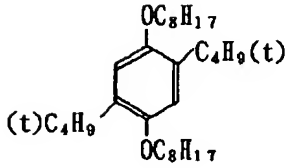
H－1



UV－1



AO－1



【0142】

【発明の効果】本発明によると、一般式（I）で表される化合物の少なくとも１種を用いることにより、高濃度で安定性に富む画像が得られ、かつ保存性も良好な感熱転写記録材料と感熱転写受像材料とを提供することができると共に、該記録材料及び／又は該受像材料を用いて効率的に記録できる感熱転写記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

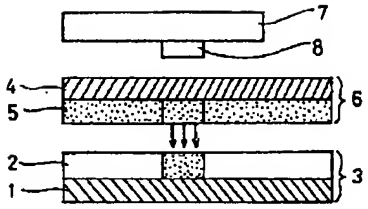
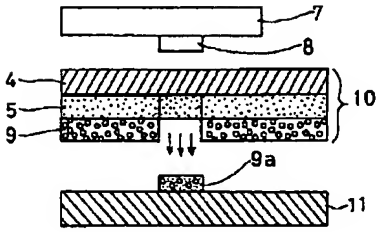
【図１】本発明による感熱転写記録方法の一実施例を示す概略図である。

【図２】本発明による感熱転写記録方法の一実施例を示す概略図である。

【符号の説明】

1　感熱転写受像材料用支持体
2　受像層
3　感熱転写受像材料
4　感熱転写記録材料用支持体
5　感熱転写層
6　感熱転写記録材料
7　サーマルヘッド
8　発熱抵抗体
9　熱溶融性層
10　感熱転写記録材料
11　感熱転写受像材料

【図1】



【図2】